

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 64/02

C08G 64/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98125655.4

[43]公开日 2000年6月28日

[11]公开号 CN 1257885A

[22]申请日 1998.12.24 [21]申请号 98125655.4

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 赵晓江 刘宾元 王献红

赵大庆 王拂松

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书3页 附图页数0页

[54]发明名称 高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法

[57]摘要

本发明属于高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法。

本发明提供一个用稀土配合物与金属有机物组成的组合催化剂在高压下使环氧化物与二氧化碳在选定的溶剂中进行共聚合的方法。本专利实施的聚合反应的聚合物分离纯化十分方便,可得到白色粉末状聚合物,催化剂的催化效率超过 2.5×10^4 g 聚合物/mol 催化剂,共聚物的分子量超过 20,000,二氧化碳固定率高达 40wt%,共聚物中交替结构含量超过 95%。

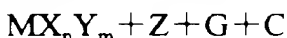
ISSN 1000-8-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法

其稀土配合物组合催化剂如下:



其中 MX_nY_m 是稀土配合物, M 为 Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Yb 的一种或两种以上的混合物; X 为 K_a 值在 10^{-3} 以上的羧酸或磺酸, 即三氟乙酸, 三氯乙酸, α -酒石酸, 邻氯苯甲酸, 苯磺酸的一种或两种以上的混合物; Y 为 Cl; n, m 为 0-3 的正整数;

Z 为 MgR_2 , ZnR_2 , AlR_3 , R 为 CH_3 -, CH_3CH_2 -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -;

G 为乙二醇, 二缩乙二醇, 三缩乙二醇, 1,3-丙二醇, 丙三醇中的一种或几种混合物;

C 为 1,3-二氧五环, 2-甲基-1,3-二氧五环, 4,5-二甲基-2-甲基-1,3-二氧五环, 1,4-二氧六环, 4,5-二甲基-1,3-二氧五环;

制备方法的特征在于:

将新制备的组合催化剂加入充满二氧化碳的高压反应釜后, 向釜内加入环氧化合物进行的聚合反应; 聚合反应釜内压力在 20-60 大气压, 聚合反应温度为 30-80°C, 反应时间为 10-72 小时; 反应溶剂为 1,3-二氧五环, 2-甲基-1,3-二氧五环, 4,5-二甲基-2-甲基-1,3-二氧五环, 1,4-二氧六环或 4,5-二甲基-1,3-二氧五环; 环氧化合物具有环氧丙烷, 环氧乙烷, 氧化苯乙烯; 反应用 5% 盐酸/甲醇溶液或盐酸/水溶液终止, 聚合物用大量甲醇洗涤的处理方法。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于采用 2-甲基-1,3-二氧五环作为溶剂的聚合方法。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于采用 4,5-二甲基-2-甲基-1,3-二氧五环作为溶剂的聚合方法。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于采用 4,5-二甲基-1,3-二氧五环作为溶剂的聚合方法。

5. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于反应后处理采用 5% 盐酸/甲醇溶液作为终止剂的聚合方法。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于反应后处理采用 5% 盐酸/水溶液作为终止剂的聚合方法。

说明书

高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法

本发明属于高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法。

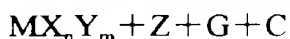
目前由二氧化碳产生的温室效应已构成日益严重的环境污染。利用二氧化碳资源的一个重要方向是以它为源料合成高分子材料，它们既可做结构材料用于各种一次性塑料制品，又可做各种功能材料如粘合剂、密封材料等。由于这类高聚物中含大量的酯键，在自然界微生物或光的作用下可以发生降解，有助于解决“白色”污染，有可能成为一种廉价的可生物或光降解的“绿色”环境材料。U.S. Pat. No. 3,585,168 采用烷基锌/含活泼氢化合物的催化剂获得了二氧化碳与环氧化合物的交替共聚物，聚合物分子量可达到 20,000 以上。U.S. Pat. No. 3,900,424 与 U.S. Pat. No. 3,953,383 采用类似催化剂以二氧化碳为源料直接合成了不同分子量的各种聚氨酯和聚醚。

日本专利 JP2575199 与 JP02142824 采用卟啉金属络合物催化体系其催化效率可达到 10^3-10^4 g 聚合物/mol 催化剂，但催化剂比较昂贵，且所得产物的分子量偏低，仅为 5000 左右。中国专利申请号 89100701.6 与 91109459.8 公开了聚合物负载阴离子配位双金属催化剂体系，也可获得 10^4 g 聚合物/mol 催化剂的催化效率，但载体很难与生成的聚碳酸酯分离，聚合物分子量也有待提高。Macromolecules, 24, 5305, 1991 报导稀土磷酸酯/三异丁基铝催化体系可获得很高分子量的聚碳酸酯，但催化效率较低，且二氧化碳固定率低于 30%。Macromol., 30, 3147, 1997 报导使用三氟乙酸钪催化体系能得到较好的催化结果，催化效率可达到 2×10^4 g 聚合物/mol 催化剂，交替共聚物含量高于 95%，但配体较贵，催化效率必须进一步提高。

本发明的目的是提供一种高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法。该方法选择由稀土配合物与金属有机物组成的组合催化剂，在高压下使环氧化物与二氧化碳在选定的溶剂中进行共聚合反应。

由于金属有机物催化剂对获得高交替结构聚合物有重要作用，但二氧化碳固定率较低；稀土配合物催化剂对提高聚合物分子量有独特的作用，但不易获得交替结构聚合物。采用稀土配合物与金属有机物组成的新型稀土配合物组合催化剂在高压下使环氧化物与二氧化碳在选定的溶剂中进行共聚合反应。聚合物分离纯化十分方便，催化剂效率超过 2.5×10^4 g 聚合物/mol 催化剂，共聚物的分子量超过 20,000，二氧化碳固定率高达 40wt%，共聚物中交替结构含量超过 95%。

1、本发明采用的稀土配合物组合催化剂结构如下：



其中 MX_nY_m 是稀土配合物，M 为 Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Yb 的一种或两种以上的混合物；X 为 K_a 值在 10^{-3} 以上的羧酸或磺酸，即三氟乙酸，三氯乙酸， α -酒石酸，邻氯苯甲酸，苯磺酸的一种或两种以上的混合物；Y 为 Cl；n, m 为 0—3 的正整数；

Z 为 MgR_2 , ZnR_2 , AlR_3 ，R 为 CH_3 -, CH_3CH_2 -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -；

G 为乙二醇，二缩乙二醇，三缩乙二醇，1,3-丙二醇，丙三醇中的一种或几种混合物；

C 为 1,3-二氧五环，2-甲基-1,3-二氧五环，4,5-二甲基-2-甲基-1,3-二氧五环，1,4-二氧六环，4,5-二甲基-1,3-二氧五环；

2、高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法如下：

将新制备的组合催化剂加入充满二氧化碳的高压反应釜后，向釜内加入环氧化合物，釜内压力维持在 20—60 大气压。共聚合反应温度为 30—80°C，反应时间为 10—72 小时。反应液用 5% 盐酸/甲醇溶液或盐酸/水溶液终止，聚合物用大量甲醇洗涤，获得白色聚碳酸酯粉末。采用本方法聚合后处理简单，聚合物分离纯化十分方便，催化剂效率超过 $2.5 \times 10^4 \text{g 聚合物/mol 催化剂}$ ，共聚物的分子量超过 20,000，二氧化碳固定率高达 40wt%，共聚物中交替结构含量超过 95%。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1

将新制的三氯乙酸钪/乙基锌/丙三醇（含 0.015mol ZnEt_2 及 0.326mol 二氧六环）组合催化剂在无氧条件下迅速引入充满二氧化碳的反应釜，立即加入 40ml 环氧丙烷，釜内压力维持在 35 大气压。在 60°C 下聚合 12 小时。聚合物用 5% 盐酸的甲醇溶液终止，再用大量甲醇洗涤，得白色聚碳酸酯 27.5g。聚碳酸酯元素分析结果：C%: 45.44, H%: 4.33(理论上交替共聚物 C%: 47.01, H%: 5.92)，交替结构含量大于 98%；数均分子量 25,000，玻璃化转变温度 37.2°C。

实施例 2

将新制的三氯乙酸钕/乙基锌/丙三醇（含 0.015mol ZnEt_2 及 0.326mol 1,3-二氧五环）组合催化剂在无氧条件下迅速引入充满二氧化碳的反应釜，立即加入 40ml 环氧乙烷，釜内压力维持在 55 大气压。在 65°C 下聚合 24 小时。聚合物用 5% 盐酸的甲醇溶液终止，再用大量甲醇洗涤，得白色聚碳酸酯 17.8g。聚碳酸酯数均分子量 15,000，交替结构含量大于 95%。

实施例 3

将新制的二氯乙酸钕/乙基锌/1,2-丙二醇（含 0.015mol ZnEt_2 及 0.326mol 二氧六环）组合催化剂在无氧条件下迅速引入充满二氧化碳的反应釜，立即加入 40ml 环氧丙烷，釜内压力维持在 35 大气压。在 60°C 下聚合 36 小时。聚合物用 5% 盐酸的甲醇溶液终止，再用大量甲醇洗涤，得白色聚碳酸酯 17.3g。聚碳酸酯元素分析结果：C%: 45.23, H%: 4.23(理论上交替共聚物 C%: 47.01, H%: 5.92)，交替结构含量接近 100%，数均分子量 27,000，玻璃化转变温度 41.5°C。

实施例 4

将陈化 12 小时的三氯乙酸钕/乙基锌/1,2-丙二醇（含 0.015mol ZnEt_2 及 0.326mol 二氧六环）组合催化剂在无氧条件下迅速引入充满二氧化碳的反应釜，立即加入 40ml 环氧丙烷，釜内压力维持在 35 大气压。在 60°C 下聚合 36 小时。聚合物用 5% 盐酸的甲醇溶液终止，再用大量甲醇洗涤，得白色聚碳酸酯 12.3g。聚碳酸酯数均分子量 12,000，交替结构含量大于 90%，玻璃化转变温度 34.5°C。

实施例 5

将新制的三氯乙酸钕/乙基锌/丙三醇（含 0.015mol ZnEt_2 及 0.326mol 二氧六环）组合催化剂在无氧条件下迅速引入充满二氧化碳的反应釜，立即加入 40ml 环氧丙烷，釜内压力维持在 50 大气压。在 60°C 下聚合 24 小时。聚合物用 5% 盐酸的甲醇溶液终止，再用大量甲醇洗涤，得白色聚碳酸酯 29.3g。聚碳酸酯元素分析结果：C%: 45.23, H%: 4.23(理论上交替共聚物 C%: 47.01, H%: 5.92)；数均分子量 26,000，交替结构含量接近 100%，玻璃化转变温度为 41.5°C。